

# PRODUCTION OF THIN FILM USING ATOM-LAYER VAPOR DEPOSITION

Patent number: JP2000054134  
 Publication date: 2000-02-22  
 Inventor: KIN EIKAN; LEE SANG-IN; PARK CHANG-SOO; LEE SANG-MIN  
 Applicant: SAMSUNG ELECTRONICS CO LTD  
 Classification:  
 - international: C23C16/44; H01L21/316  
 - european:  
 Application number: JP19990034413 19990212  
 Priority number(s):

Also published as:

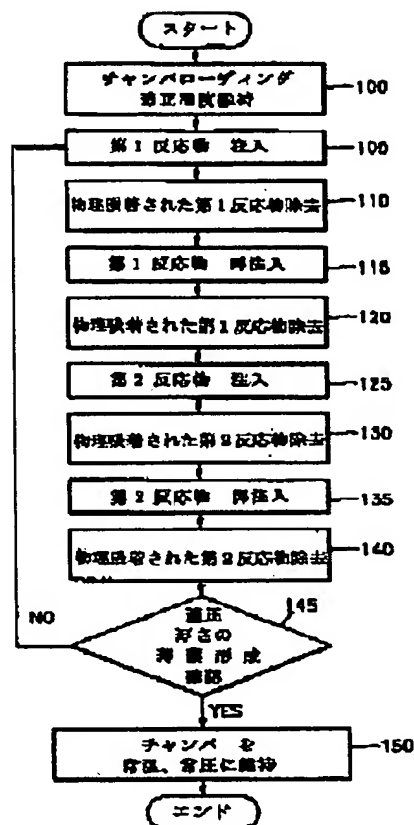
US6270572 (B1)  
 GB2340508 (A)  
 DE19853598 (A1)

Report a data error here

## Abstract of JP2000054134

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method for producing a thin film capable of obtaining an excellent stoichiometric thin film high in density by an atom-layer vapor deposition.

**SOLUTION:** A first reactant is injected into a chamber having loaded a substrate thereon to make the first reactant chemically adsorbed to the substrate, the chamber is purged or pumped to remove the first reactant physisorbed on the chemisorbed first reactant, the first reactant is again injected into the chamber and chemically adsorbed to the substrate surface to densify the first reactant, the chamber is pumped to remove the first reactant physisorbed on the first reactant chemisorbed and densified, a second reactant is injected into the chamber and chemisorbed on the substrate surface, the chamber is pumped to remove the second reactant physically adsorbed to the first reactant and second reactant, the second reactant is again injected into the chamber and adsorbed to the substrate to densify the second reactant, and a solid thin film is formed by chemical substitution in unit thickness of atom.



Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

Best Available Copy

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-54134

(P2000-54134A)

(43) 公開日 平成12年2月22日 (2000.2.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 2 3 C 16/44		C 2 3 C 16/44	A
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-34413  
(22) 出願日 平成11年2月12日 (1999.2.12)  
(31) 優先権主張番号 98P32139  
(32) 優先日 平成10年8月7日 (1998.8.7)  
(33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 390019839  
三星電子株式会社  
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘洞416  
(72) 発明者 金 榮 寛  
大韓民国京畿道城南市盆唐區書▲けん▼洞  
87番地 韓信アパート112棟1501號  
(72) 発明者 李 相 忍  
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘 2 洞1211  
番地 韓国 1 次アパート104棟706號  
(74) 代理人 100072349  
弁理士 八田 幹雄 (外 3 名)

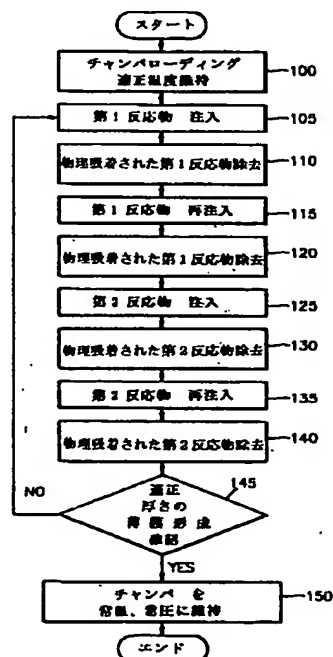
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 原子層蒸着法を用いた薄膜製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 原子層蒸着法で膜密度が高く、優秀な化学量論的な薄膜を得ることができる薄膜製造方法。

【解決手段】 基板がローディングされたチャンバに第1反応物を注入して基板上に第1反応物を化学吸着させ、チャンバをバージしたりポンピングして (Pして)、化学吸着された第1反応物上に物理吸着された第1反応物を取り除き、チャンバに再び第1反応物を注入して基板上に第1反応物を稠密するように化学吸着させ、Pして稠密するように化学吸着された第1反応物上に物理吸着された第1反応物を取り除き、チャンバに第2反応物を注入して基板の表面に化学吸着させ、Pして稠密するように化学吸着された第1反応物及び第2反応物上に物理吸着された第2反応物を取り除き、チャンバに再び第2反応物を注入して基板上に第2反応物を稠密するように吸着させて化学置換によって原子単位厚さに固体薄膜を形成する方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 基板がローディングされたチャンバに第1反応物を注入して前記基板上に前記第1反応物を化学吸着させる段階と、

(B) 前記化学吸着された第1反応物上に物理吸着された第1反応物を取り除く段階と、

(C) 前記チャンバに再び前記第1反応物を注入して前記基板上に稠密するように化学吸着させる段階と、

(D) 前記稠密するように化学吸着された第1反応物上に物理吸着された第1反応物を取り除く段階と、

(E) 前記チャンバに第2反応物を注入して前記基板の表面に化学吸着させる段階と、

(F) 前記稠密するように化学吸着された第1反応物と第2反応物上に物理吸着された第2反応物を取り除く段階と、

(G) 前記チャンバに再び前記第2反応物を注入して前記基板上に前記第2反応物を稠密するように吸着させて化学置換によって固体薄膜を形成することを特徴とする薄膜製造方法。

【請求項2】 前記(G)段階後、

(H) 物理吸着された第2反応物と前記(G)段階の化学置換時生成される残留物を取り除く段階をさらに含んでなされることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項3】 前記(B)、(D)および(F)における取り除く段階が、前記チャンバのバージまたはポンピングによることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項4】 前記取り除く段階が、前記チャンバのバージまたはポンピングによることを特徴とする請求項2に記載の得る膜製造方法。

【請求項5】 前記(E)、(F)、(G)及び(H)段階の第2反応物注入及び物理吸着された第2反応物及び残留物の除去を順次的に2回以上反復して実施することを特徴とする請求項2または4に記載の薄膜製造方法。

【請求項6】 前記(A)、(B)、(C)、(D)段階の第1反応物注入及び物理吸着された第1反応物の除去を順次的に2回以上反復して実施することを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項7】 前記(C)段階の第1反応物の注入時間は(A)段階の第1反応物の注入時間と同じであったり短いことを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項8】 前記(G)段階の第2反応物の注入時間は(E)段階の第2反応物の注入時間と同じであったり短いことを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項9】 前記基板は(100)のシリコン基板であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項10】 前記第1反応物及び第2反応物は各々前記固体薄膜を構成する元素と化学配位子で構成されて

いることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項11】 前記固体薄膜は単原子、単原子酸化物、複合酸化物、単原子窒化物及び複合窒化物でなされた一群から選択されたいずれか一つで形成されることを特徴とする請求項1に記載の薄膜製造方法。

【請求項12】 前記単原子はMo、Al、Cu、Ti、Ta、Pt、Ru、Rh、Ir、W及びAgでなされた一群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項11に記載の薄膜製造方法。

10 【請求項13】 前記単原子酸化物は $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $RuO_2$ 及び $IrO_2$ でなされた一群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項11に記載の薄膜製造方法。

【請求項14】 前記 $Al_2O_3$ でなされた膜の屈折率は400乃至800nmの波長範囲で1.67乃至1.73であることを特徴とする請求項13に記載の薄膜製造方法。

20 【請求項15】 前記複合酸化物は $SrTiO_3$ 、 $PbTiO_3$ 、 $SrRuO_3$ 、 $CaRuO_3$ 、(Ba、Sr) $TiO_3$ 、 $Pb(Zr、Ti)O_3$ 、(Pb、La)(Zr、Ti) $O_3$ 、(Sr、Ca) $RuO_3$ 、Snがドーピングされた $In_2O_3$ 、Feがドーピングされた $In_2O_3$ 、及びZrがドーピングされた $In_2O_3$ でなされた一群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項11に記載の薄膜製造方法。

30 【請求項16】 前記単原子窒化物はSiN、NbN、ZrN、TiN、TaN、YaN、AlN、GaN、WN及びBNでなされた一群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項11に記載の薄膜製造方法。

【請求項17】 前記複合窒化物はWBN、WSiN、TiSiN、TaSiN、AlSiN及びAlTiNでなされた一群から選択されたいずれか一つであることを特徴とする請求項11に記載の薄膜製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

40 【発明の属する技術分野】本発明は薄膜製造方法に係り、特に原子層蒸着法(Atomic Layer Deposition:以下、"ALD法"と称する)による薄膜製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】一般的に、薄膜は半導体素子の誘電体(dielectric)、液晶表示素子の透明な導電体(transparent conductor)及び電子発光薄膜表示素子の保護層等で多様に使われる。前記薄膜は蒸気法、化学気相蒸着法、ALD法等によって形成される。

50 【0003】この中から、前記ALD法は表面調節工程であり2次元的な層間(layer by layer)蒸着を用いる。このようなALD法は吸着が常に表面運動領域でな

されるので非常に優秀な段差被覆性を有する。また、熱分解ではない各反応物の周期的供給を通した化学置換で反応物を分解するので膜密度が高くて優秀な化学量論的な膜を得ることができる。また、工程中発生する化学置換による副産物は全て気体であるから除去が容易でチャンバの洗浄が容易であり、温度のみ工程変数であるから工程調節と維持が容易である。

【0004】しかし、従来のALD法は基板表面に反応物を十分に吸着させられなくて薄膜内にピンホールなどの欠陥が発生して薄膜の物理的特性、例えば膜密度が落ちる問題点がある。また、従来のALD法は化学配位子などが完全に取り除かれなくて優秀な化学量論的な薄膜を得られない問題点がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は前記のような問題点を鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、原子層蒸着法で膜密度が高くて、優秀な化学量論的な薄膜を得ることができる薄膜製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記のような目的を達成するための本発明による薄膜製造方法は、基板がローディングされたチャンバに第1反応物を注入して前記基板上に前記第1反応物を化学吸着させる段階を含む。続いて、前記化学吸着された第1反応物上に物理吸着された第1反応物を取り除く。次に、前記チャンバに再び前記第1反応物を注入して前記基板上に稠密するように化学吸着させた後、前記稠密するように化学吸着された第1反応物上に物理吸着された第1反応物を取り除く。続いて、前記チャンバに第2反応物を注入して前記基板の表面に化学吸着させた後、前記稠密するように化学吸着された第1反応物と第2反応物上に物理吸着された第2反応物を取り除く。次に、前記チャンバに再び前記第2反応物を注入して前記基板上に前記第2反応物を稠密するように吸着させて化学置換によって固体薄膜を形成する。

【0007】本発明の薄膜製造方法は前記第2反応物を稠密するように吸着させた後、物理吸着された第2反応物と前記化学置換時生成される残留物を取り除くこともできる。ここに、前記した物理吸着された反応物を取り除くには、チャンバを不活性ガス等でバージしたりまたは減圧にポンピングすることにより達成することができる。そして、前記第1反応物注入から物理吸着された第1反応物の除去を順次的に2回以上反復して実施できる。また、前記第2反応物注入から物理吸着された第2反応物及び残留物の除去を順次的に2回以上反復して実施することもできる。前記基板は(100)のシリコン基板で構成できる。前記第1反応物及び第2反応物は各々前記固体薄膜を構成する元素と化学配位子で構成される。

【0008】前記固体薄膜は単原子、単原子酸化物、複合酸化物、単原子窒化物または複合窒化物である。

【0009】前記単原子の例としてはMo、Al、Cu、Ti、Ta、Pt、Ru、Rh、Ir、W又はAgを挙げることができる。前記単原子酸化物の例としては $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $ZrO_2$ 、 $HfO_2$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $CeO_2$ 、 $Y_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $In_2O_3$ 、 $RuO_2$ 又は $IrO_2$ を挙げることができる。

【0010】前記複合酸化物の例としてはSrTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、CaRuO<sub>3</sub>、(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>、Pb(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、(Pb、La)(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、(Sr、Ca)RuO<sub>3</sub>、SnがドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeがドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はZrがドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を挙げることができる。前記単原子窒化物の例としてはSiN、NbN、ZrN、TiN、Ta<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>N<sub>3</sub>、AlN、GaN、WN又はBNを挙げることができる。前記複合窒化物の例としてはWBN、WSiN、TiSiN、TaSiN、AlSiN又はAlTiNを挙げることができる。

【0011】このように本発明は第1反応物及び第2反応物を稠密するように吸着させて不純物を、例えば減圧にポンピングまたは不活性ガス等のバージによって完全に取り除くので膜密度が高くて優秀な化学量論的な薄膜を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、添付した図面を参照して本発明の望ましい実施例を詳しく説明する。

【0013】図1乃至図8は本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。図1乃至図8で、蒸着しようとする薄膜をAとBでなされる2成分化合物とする時、第1反応物をAR<sub>n</sub>(g)として第2反応物をBP<sub>n</sub>(g)という。ここで、R<sub>n</sub>はn個のRという基で形成された化学配位子であり、P<sub>n</sub>はn個のPという基で形成された化学配位子である。gはガス状態であることを示す。

【0014】図1を参照すると、AR<sub>n</sub>(g)という第1反応物を基板1がローディングされたチャンバ(図示せず)に注入して基板1、例えば(100)のシリコン基板の表面に第1反応物を化学吸着及び物理吸着させる。前記第1反応物は基板の表面に吸着されたことは化学吸着されていることであり、前記化学吸着された第1反応物上に吸着されたことは物理吸着されていることである。ところが、AR<sub>n</sub>(g)という第1反応物は一度注入されたので化学吸着を起こすことができる空間が物理吸着されたAR<sub>n</sub>によって遮られてあって基板上に空き空間3が形成されている。

【0015】図2を参照すると、前記化学吸着及び物理吸着された第1反応物が形成されたチャンバを不活性ガス等でバージしたり減圧にポンピングして物理吸着され

た第1反応物をすべて取り除く。このようになると、基板1の表面には化学吸着されている第1反応物が形成される。前記化学吸着された第1反応物は固体状態の $AR_n(s)$ であり、基板1の表面は露出されている部分が多くある。ここで、sは固体状態を示す。

【0016】図3を参照すると、固体状態の $AR_n(s)$ が形成された基板1を含むチャンバに再び $AR_n(g)$ という第1反応物を注入して前記基板1の表面に第1反応物を稠密するように化学吸着及び物理吸着させる。このようになると、図1で示された空き空間3に第1反応物が化学吸着及び物理吸着される。ここでも図1と同じく基板1の表面には第1反応物が化学吸着され、化学吸着された第1反応物上に物理吸着された第1反応物が形成される。

【0017】図4を参照すると、前記化学吸着された第1反応物が形成された基板1を含むチャンバを減圧にポンピングしたり不活性ガス等をバージして物理吸着された第1反応物をすべて取り除く。このように第1反応物の注入及び物理吸着された第1反応物の除去過程を二回繰り返すようになると、基板1の表面には稠密するように化学吸着されている第1反応物、すなわち固体状態の $AR_n(s)$ のみ残っているようになって化学配位子などの不純物が完全に取り除かれる。ここで、sは固体状態を示す。本実施例で、前記図1乃至図4の過程を2回以上反復することもある。

【0018】図5を参照すると、稠密するように化学吸着された第1反応物が形成された基板1を含むチャンバに $BP_n(g)$ という第2反応物を注入して化学吸着及び物理吸着させる。前記基板の表面に吸着されている第2反応物は化学吸着されていることであり、前記化学吸着された第2反応物上に吸着された第2反応物は物理吸着されているものである。このようになると、前記化学吸着された第1反応物と第2反応物は化学置換方法によってA及びB原子でなされた原子層単位の稠密しない単一層を形成するようになる。この時、化学配位子である $R_n$ と $P_n$ は蒸気圧が高い状態で取り除かれる。ところが、図5の第2反応物は図1の第1反応物と同じく基板の表面に稠密するように化学吸着されないため、前記第2反応物は第1反応物と十分に化学置換されなくて単一層内に不純物が発生したり化学量論的な組成比が合わなくなる。

【0019】図6を参照すると、前記稠密しない単一層及び物理吸着された第2反応物が形成された基板を含むチャンバを減圧にポンピングしたり不活性ガス等をバージして物理吸着された第2反応物を取り除く。このようになると、基板の表面には化学吸着されている固体状態の単一層が形成される。ところが、図6の固体状態の単一層は $AR_nBP_n(s)$ 形態になって $R_nP_n(s)$ の不純物が残っているため化学量論的な組成比が合わなくて膜密度が低下される。ここで、sは固体状態を示

す。

【0020】図7を参照すると、前述した化学量論的な組成比と膜密度を向上させるために、固体状態の稠密しない単一層が形成された基板を含むチャンバに再び $BP_n(g)$ という第2反応物を注入して前記基板の表面に第2反応物を化学吸着及び物理吸着させる。前記基板の表面に吸着されている第2反応物は化学吸着されていることであり、前記化学吸着された第2反応物上に吸着された第2反応物は物理吸着されていることである。このようになると、前記化学吸着された第1反応物と第2反応物は化学置換方法によってA及びB原子でなされた、原子層単位の厚さを有する稠密した単一層を形成するようになる。この時、化学配位子である $R_n$ と $P_n$ は蒸気圧が高い気体状態で取り除かれる。

【0021】ところが、図7の第2反応物は図5で稠密するように化学吸着されない基板の表面に化学吸着されるために、前記第2反応物は稠密した第1反応物と十分に化学置換されて単一層内に不純物を減少させ化学量論的な組成比も合うようになる。

【0022】図8を参照すると、前記稠密した単一層と物理吸着された第2反応物が形成された基板を含むチャンバを不活性ガス等でバージしたり減圧にポンピングして物理吸着された第2反応物をすべて取り除く。このようになると、基板の表面には稠密するように化学吸着されている固体状態の稠密した単一層、すなわち $AB(s)$ のみ残るようになる。ここで、sは固体状態を示す。本実施例で、前記図5乃至図8の過程を2回以上反復することもできる。

【0023】一方、図8では基板の表面上にAとBが形成されて $AB(s)$ という化合物が形成されている。しかし、本発明の原子層蒸着法を適用すると図9の9aのように基板の表面にAが形成され、A上にBが形成されて $AB(s)$ という化合物が形成されたり、図9の9bのように基板の表面にA及びBが形成されて前記A及びB上に各々B及びAが形成されて全体的に $AB(s)$ という化合物が形成されることができ。

【0024】ここで、本発明の薄膜製造方法を用いて薄膜を形成する過程を説明する。

【0025】図10は本発明の薄膜製造方法に利用された薄膜製造装置を説明するために示した概略図であり、図11は本発明の薄膜製造方法を説明するために示した流れ図である。

【0026】まず、チャンバ30に基板1、例えば(100)のシリコン基板をローディングさせた後、ヒーター5を用いて前記基板を150乃至375℃、望ましくは300℃の温度に維持する(ステップ100)。この時、前記基板を300℃に維持するためにはヒーター5の温度は約450℃に維持する。

【0027】続いて、前記チャンバ30を150乃至375℃の工程温度に維持した状態で第1パブラ12中に

ある第1反応物11、例えばトリメチルアルミニウム(A1(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:TMA)を前記チャンバ30に1m秒乃至10秒間、望ましくは0.5秒間注入する(ステップ105)。

【0028】ここで、前記第1反応物11の注入はバブリング方式を用いるが、ガスソース19のアルゴンガス100sccmをキャリアガスとして20乃至22℃に維持された第1バブラ12に注入して前記液体状態の第1反応物11をガス形態に変更させた後、バルブ9を選択的に作動させて第1ガスライン13及びシャワーヘッド15を通して注入する。そして、前記第1反応物11の注入時前記第1反応物11の流速の向上及び稀釈のために前記ガスソース19の窒素ガスを第2ガスライン18及びシャワーヘッド15を通して400sccm注入する。結果的に、第1反応物11の注入時チャンバ30に提供されるガスの量は500sccmであり、この時チャンバの圧力は1乃至2Torrに維持する。このようになると、基板1の表面に原子大きさ程度で第1反応物11が化学吸着され、前記化学吸着された第1反応物11上に物理吸着第1反応物11が形成される。

【0029】次に、前記150乃至375℃の工程温度と1乃至2Torrの工程圧力を維持した状態で、チャンバ30に選択的にバルブ9を作動させて第1ガスライン13または第2ガスライン18を用いてガスソース19の窒素ガス400sccmを0.1乃至10秒間、望ましくは1秒間バージして物理吸着された第1反応物を取り除く(ステップ110)。本実施例では前記物理吸着された第1反応物をバージして除去したが、バージしなくて前記チャンバを真空状態にポンピングして物理吸着された第1反応物を取り除くこともできる。

【0030】次に、前記物理吸着された第1反応物を取り除かれたチャンバ30にステップ105のように第1反応物11を再び注入する(ステップ115)。この時、前記ステップ115の第1反応物の注入時間はステップ105の第1反応物の注入時間より同じであったり短くする。続いて、前記チャンバ30にステップ110のように物理吸着された第1反応物を取り除く(ステップ120)。この時、前記ステップ120の物理吸着された第1反応物の除去時間はステップ110の第1反応物の除去時間より同じであったり短くする。このように第1反応物の注入、第1バージ過程を再び反復的に実施すると、基板上に稠密するように化学吸着された第1反応物が形成される。本実施例では前記第1反応物の注入及び物理吸着された第1反応物除去過程を順次的に各々2回実施したが、さらに実施することもある。

【0031】次に、稠密するように化学吸着された第1反応物が形成された基板が含まれたチャンバに前記150乃至375℃の工程温度と1乃至2Torrの工程圧力を維持した状態で、第2バブラ14中にある第2反応物17、例えば純水をバルブ10を選択的に作動させて

ガスライン16及びシャワーヘッド15を通して1m秒乃至10秒間、望ましくは0.5秒間注入する(ステップ125)。

【0032】ここで、前記第2反応物17の注入方法は第1反応物の注入と同一にバブリング方式を用いる。すなわち、ガスソース19のアルゴンガス100sccmをキャリアガスとして20乃至22℃に維持された第2バブラ14に注入して前記液体状態の第2反応物17をガス形態に変更させた後、第3ガスライン16及びシャワーヘッド15を通して注入する。そして、前記第2反応物17の注入時前記第2反応物17の流速の向上及び稀釈のために、前記ガスソース19の窒素ガスを第2ガスライン18及びシャワーヘッド15を通して400sccm注入する。結果的に、第2反応物17の注入時チャンバ30に提供されるガスの量は500sccmであり、この時チャンバ30の圧力は1乃至2Torrに維持する。このようになると、稠密するように化学吸着された第1反応物が形成された基板1上に第2反応物が化学吸着され、前記化学吸着された第2反応物と第1反応物上に第2反応物が物理吸着される。そして、前記稠密するように化学吸着された第1反応物と稠密するように化学吸着されない第2反応物は化学置換方法によって原子層単位の稠密しないアルミニウム酸化膜を形成させる。

【0033】次に、前記150乃至375℃の工程温度と1乃至2Torrの工程圧力を維持した状態で稠密しない原子層単位のアルミニウム酸化膜が形成された基板を含むチャンバ30に選択的にバルブ10を作動させて第2ガスライン18または第3ガスライン16を用いてガスソース19の窒素ガス400sccmを0.1乃至10秒間、望ましくは1秒間バージして物理吸着された第2反応物を取り除く(ステップ130)。本実施例では前記物理吸着された第2反応物をバージして除去したが、バージしなくて前記チャンバを真空状態にポンピングして物理吸着された第2反応物を取り除くこともある。

【0034】次に、前記物理吸着された第2反応物を取り除かれたチャンバ30にステップ125のように第2反応物17を再び注入する(ステップ135)。この時、前記ステップ135の第2反応物の注入時間はステップ125の第2反応物の注入時間より同じであったり短くする。続いて、前記チャンバ30に段階130のように物理吸着された第2反応物を取り除く(ステップ140)。このように第2反応物の注入、物理吸着された第2反応物の除去過程を再び反復的に実施すると、基板上に稠密するように化学吸着された第2反応物が形成される。結果的に、前記稠密するように化学吸着された第1反応物と稠密するように化学吸着された第2反応物は化学置換方法によって原子層単位の稠密したアルミニウム酸化膜を形成するようになる。本実施例では前記第2

反応物の注入及び物理吸着された第2反応物除去過程を順次的に各々2回実施したが、さらに実施することもある。

【0035】以後に、前記したような原子層大きさの薄膜を形成する段階、すなわち第1反応物注入段階（ステップ105）から物理吸着された第2反応物除去段階（ステップ140）までを周期的に反復遂行して適正厚さ、例えば10Å乃至1000Å程度の薄膜が形成されたのかを確認する（ステップ145）。適正厚さになると前記サイクルを反復しなくてチャンバの工程温度と工程圧力を常温及び常圧に維持することによって薄膜製造過程を完了する（ステップ150）。

【0036】前記図11で、第1反応物及び第2反応物を各々トリメチルアルミニウム（ $Al(CH_3)_3$ ：TMA）及び純水を用いてアルミニウム酸化膜（ $Al_2O_3$ ）を形成したが、第1反応物と第2反応物を各々TiCl<sub>4</sub>とNH<sub>3</sub>を用いればTiN膜を形成することができる。そして、第1反応物及び第2反応物としてMoCl<sub>5</sub>とH<sub>2</sub>を用いればMo膜を形成することができる。

【0037】さらに、本発明の薄膜製造方法によると前記アルミニウム酸化膜、TiN膜、Mo膜以外の、単原子の固体薄膜、単原子酸化物、複合酸化物、単原子窒化物または複合窒化物を形成することができる。前記単原子の固体薄膜の例としてはAl、Cu、Ti、Ta、Pt、Ru、Rh、Ir、WまたはAgを挙げることができ、単原子酸化物の例としてはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、ZrO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CeO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、RuO<sub>4</sub>又はIrO<sub>3</sub>等を挙げることができ、複合酸化物の例としてはSrTiO<sub>3</sub>、PbTiO<sub>3</sub>、SrRuO<sub>3</sub>、CaRuO<sub>3</sub>、(Ba、Sr)TiO<sub>3</sub>、Pb(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、(Pb、La)(Zr、Ti)O<sub>3</sub>、(Sr、Ca)RuO<sub>3</sub>、SnがドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeがドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>又はZrがドーピングされたIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を挙げることができる。また、前記単原子窒化物の例としてはSiN、NbN、ZrN、TiN、Ta<sub>2</sub>N、Y<sub>3</sub>N<sub>2</sub>、AlN、GaN、WN又はBNを挙げることができ、前記複合窒化物の例としてはWBN、WSiN、TiSiN、TaSiN、AlSiN又はAlTiNを挙げることができる。

【0038】以上のように本発明の薄膜製造方法は工程温度と工程圧力を一定に維持した状態で、第1反応物注入、物理吸着された第1反応物の除去を反復的に遂行した後、第2反応物注入及び物理吸着された第2反応物の除去を反復的に遂行する。このようになると、基板上に第1反応物が稠密するように蒸着された状態で稠密するように蒸着される第2反応物と化学置換によって反応するので、薄膜の膜密度が高く優秀な化学量論的な薄膜を得ることができる。

【0039】図12は本発明による薄膜製造方法によ

て製造されたアルミニウム酸化膜のサイクル当厚さを示したグラフである。

【0040】具体的に、X軸はサイクル数を示す。ここで、一つのサイクルは図11に説明されたように第1反応物注入、物理吸着された第1反応物の除去、第1反応物注入、物理吸着された第1反応物除去、第2反応物注入及び物理吸着された第2反応物の除去、第2反応物注入、物理吸着された第2反応物を取り除く段階を示す。また、Y軸はアルミニウム酸化膜の厚さを示す。図12に示されたように本発明の薄膜製造方法によると、アルミニウム酸化膜がサイクル当1.1Åの厚さに成長され、これは理論値と類似な値を示す。

【0041】図13は本発明による薄膜製造方法によって製造されたアルミニウム酸化膜の基板内均一度を説明するために示したグラフである。

【0042】具体的に、X軸は8インチ基板の中央点、前記中央点を中心に1.75インチの半径を有する円で90度間隔で4点、前記中央点を中心に3.5インチの半径を有する円で90度間隔で4点を合せて総9点の測定位置を示す。Y軸はアルミニウム酸化膜の厚さを示す。図13に示されたように8インチ基板内で均一度が非常に優秀なことが分かる。

【0043】図14及び図15は各々本発明及び従来方法によって製造されたアルミニウム酸化膜の波長による屈折率を示したグラフである。X軸は400乃至800nmの波長を示し、Y軸は屈折率を示す。

【0044】具体的に、本発明によって製造されたアルミニウム酸化膜の屈折率は波長400乃至800nmの範囲で約1.67乃至1.73を示し、本発明では、波長400乃至800nmの範囲で約1.67乃至1.73であることが好ましく、より好ましくは約1.689乃至1.710である。特に、図14及び図15に示されたように本発明によって製造されたアルミニウム酸化膜の屈折率が500nm波長で1.698であり、従来方法アルミニウム酸化膜の屈折率1.649より大きく膜密度が高いことがわかる。また、本発明によって製造されたアルミニウム酸化膜の屈折率は一般的な方法によって製造されたアルミニウム酸化膜を850℃で30分間アニーリングした後に測定した屈折率と類似し、本発明のアルミニウム酸化膜はアニーリング工程が不要になる。

【0045】

【発明の効果】前述したように本発明の薄膜製造方法によると、原子層蒸着法を用いるため段差被覆性と均一度が優秀な薄膜を得ることができる。また、本発明の薄膜製造方法によると、工程温度と工程圧力を一定に維持した状態でそれぞれの反応物を注入した後、バージまたはポンピングして不純物を完全に取り除く過程を反復的に遂行することにより、基板上に反応物を稠密するように化学吸着させることができる。このようになると、膜密



度が高く、優秀な化学量論的な薄膜を得ることができる。

【0046】以上、実施例を通して本発明を具体的に説明したが、本発明はこれに限らず、本発明の技術的思想内で当分野で通常の知識でその変形や改良が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図2】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図3】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図4】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図5】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図6】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図7】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図8】本発明による原子層蒸着法を用いた薄膜を製造する過程を説明するために示した図面である。

【図9】図9において9a及び9bは、本発明による原\*

\* 子層蒸着法を用いて薄膜を製造した時、図8と異なるように形成された例を示した図面である。

【図10】本発明の薄膜製造方法に利用された薄膜製造装置を説明するために示した概略図である。

【図11】本発明の薄膜製造方法を説明するために示した流れ図である。

【図12】本発明による薄膜製造方法によって製造されたアルミニウム酸化膜のサイクル当厚さを示したグラフである。

【図13】本発明による薄膜製造方法によって製造されたアルミニウム酸化膜の基板内均一度を説明するために示したグラフである。

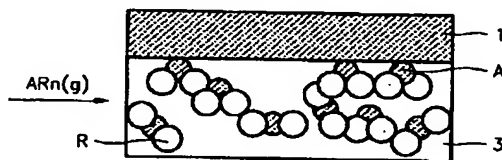
【図14】本発明によって製造されたアルミニウム酸化膜の波長による屈折率を示したグラフである。

【図15】従来方法によって製造されたアルミニウム酸化膜の波長による屈折率を示したグラフである。

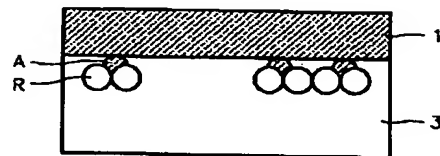
#### 【符号の説明】

- 1 基板
- 5 ヒーター
- 9 バルブ
- 12、14 バブラ
- 19 ガスソース
- 30 チャンバ

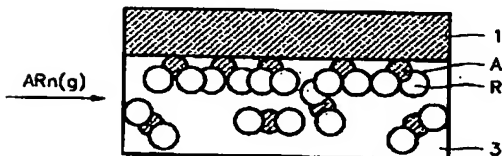
【図1】



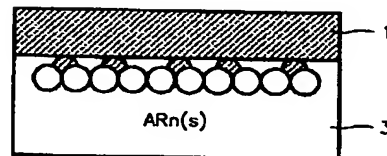
【図2】



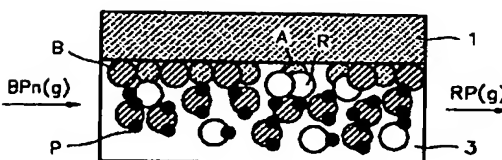
【図3】



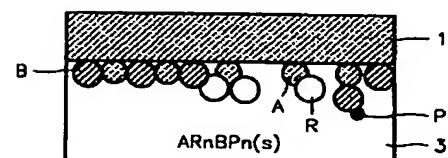
【図4】



【図5】

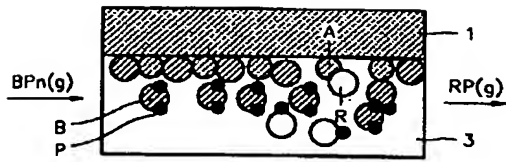


【図6】

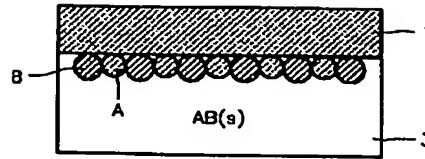




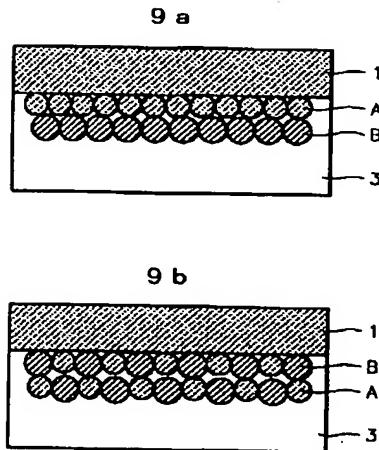
【図7】



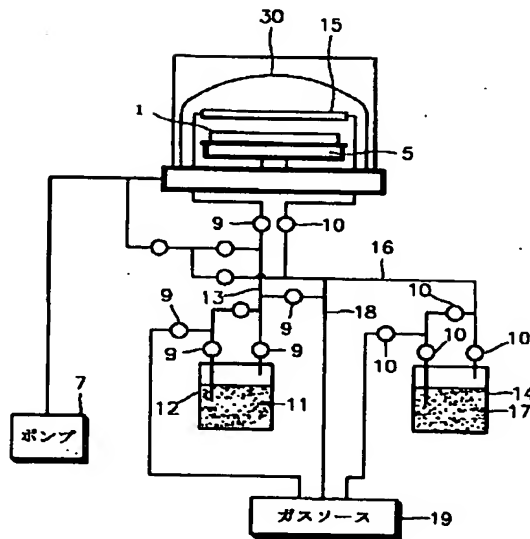
【図8】



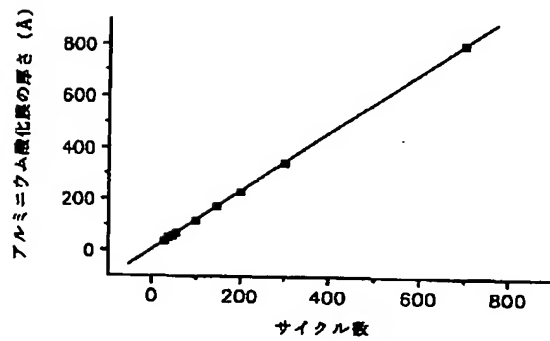
【図9】



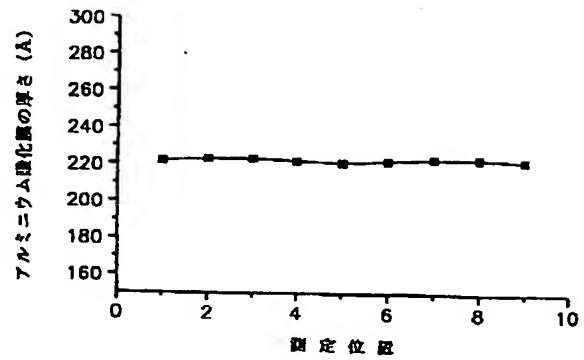
【図10】



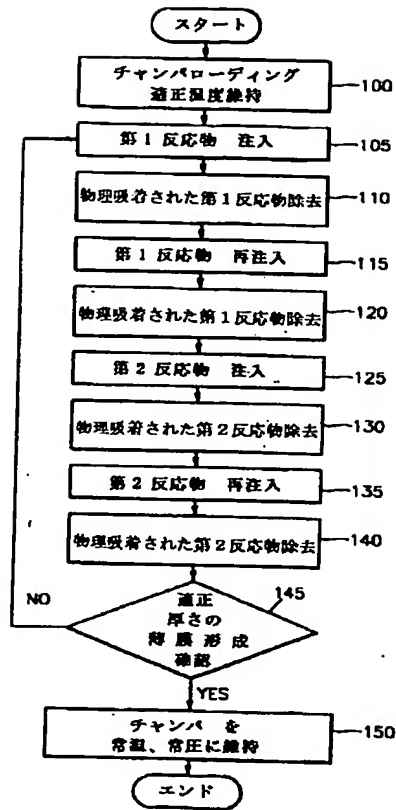
【図12】



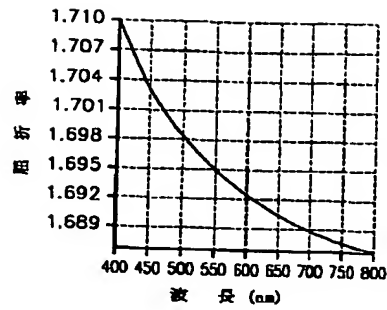
【図13】



【図11】

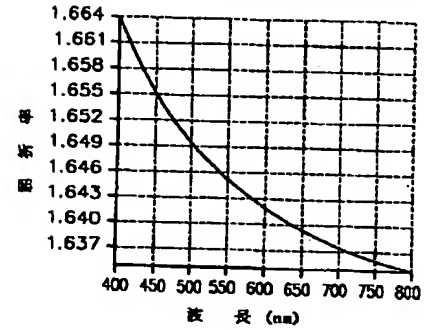


【図14】



【図15】

(従来の技術)



フロントページの続き

(72)発明者 朴 昌 洙

大韓民国京畿道水原市八達區梅灘 1 洞167  
-17番地 宇宙タウン11棟101號

(72)発明者 李 相 ▲みん▼

大韓民国ソウル特別市江南區新沙洞524-  
28番地

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**